

552,482

Rec'd PCT/PTO 05 OCT 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



10/552482



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/099311 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 63/00, C08G 59/50

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/050697

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2004 (04.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
03010122.4 5. Mai 2003 (05.05.2003) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERBER, Ulrich
[CH/CH]; Suracherstrasse 15, CH-8142 Uitikon-Waldegg
(CH). WIGGER, Thomas [CH/CH]; Lielistrasse 3,
CH-8904 Aesch bei Birmensdorf (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

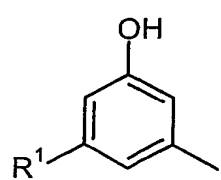
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/099311 A1

(54) Title: MANNICH BASES AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF MANNICH BASES

(54) Bezeichnung: MANNICHBASEN UND HERSTELLUNGSVERFAHREN VON MANNICHBASEN



(1)

(57) Abstract: Disclosed are novel Mannich bases which are produced by using at least one phe-
nolic compound of formula (I), formaldehyde, and at least one polyamine. Also disclosed is a
two-step method for producing Mannich bases, by means of which low viscous Mannich bases
are obtained.

(57) Zusammenfassung: Es sind neuartige Mannichbasen beschrieben zu deren Herstellung
mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (1) sowie Formaldehyd und mindestens ein
Polyamin verwendet werden. Weiterhin wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Mannichbasen offenbart, welches zu
Mannichbasen mit niedriger Viskosität führt.

5

MANNICHBASEN UND HERSTELLUNGSVERFAHREN VON MANNICHBASEN

Technisches Gebiet

10 Die Erfindung betrifft neuartige Mannichbasen sowie neue Verfahren zur Herstellung von Mannichbasen.

Stand der Technik

Mannichbasen sind schon lange bekannt. Phenol als Ausgangs-
15 material hat den grossen Nachteil, dass die daraus hergestellten Mannichbasen noch Anteile von unreagiertem Phenol enthalten. Aufgrund der Toxizität von Phenol sind auf Phenol basierende Mannichbasen für viele Marktbereiche nicht einsetzbar. Deshalb sind grosse Bestrebungen getätigt worden, Phenol-freie Mannichbasen herzustellen. So wurde beispielsweise Mannichbasen auf
20 Basis von Nonylphenol oder p-tert.- Butylphenol oder Cardanol entwickelt und kommerzialisiert.

Mannichbasen werden vor allem als Beschleuniger für Epoxidharze oder als Härter für Epoxidharze und Polyurethane eingesetzt. WO 00/15687 beschreibt beispielsweise einen Mannichbasen-Beschleuniger, welcher durch
25 Transaminierung einer Mannichbase mit einem Amin hergestellt wird.

Ein grosser Nachteil bekannter Mannich-Härter ist die hohe Viskosität, die bei deren Herstellung aufgrund der Bildung von Oligomeren und Nebenprodukten entsteht. Aufgrund dessen werden die Mannichbasen-Härter üblicherweise in Abmischung von üblichen Polyaminen eingesetzt. Die
30 Zumischung zusätzlicher Polyamine wirkt sich jedoch meist negativ auf die Eigenschaften der ausgehärteten Epoxidharz-Zusammensetzung aus.

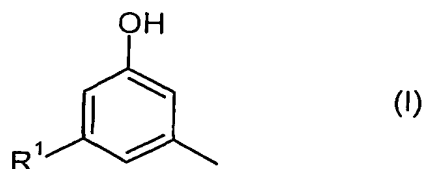
Darstellung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neuartige Mannichbasen herzustellen, welche als Härter in zweikomponentigen Epoxidharz- und Polyurethan-Zusammensetzungen eingesetzt werden können und frei von Phenol sind.

Es wurde gefunden, dass Mannichbasen gemäss Anspruch 1 diese Eigenschaften zeigen und damit die Probleme des Standes der Technik überwunden werden konnten. Weiterhin wurde ein zweistufiges Herstellverfahren zur Herstellung von Mannichbasen gefunden, welches zu niedrigerer Viskosität der Mannichbasen führt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Mannichbasen zu deren Herstellung mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I) sowie Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden.



In der obigen Formel (I) stellt der Rest R^1 entweder H oder CH_3 dar. Bevorzugt als phenolische Verbindung der Formel (I) ist m-Kresol.

Formaldehyd kann in dem Fachmann üblicherweise bekannten Formen direkt oder aus formaldehydabspaltenden Verbindungen zur Anwendung kommen. Bevorzugt ist Formaldehyd in Form als para-Formaldehyd oder als Formalin-Lösung. Besonders bevorzugt ist Formalin-Lösung.

Unter ‚Polyamin‘ wird eine Verbindung verstanden, welche zwei oder mehrere primäre Aminogruppen aufweist. Solche Polyamine sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Epoxid- und Polyurethan-Chemie als Vernetzungsmittel bekannt. Besonders geeignet sind:

-Aliphatische Polyamine wie

Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 1,6-Hexandiamin, 2,2,4-
5 und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraäthylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetra-
10 propylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-cycloaliphatische Polyamine wie 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan(DCH), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-
15 amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals),
20 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, Octahydro-4,7-methano-indene-2,5-diamin, Octahydro-4,7-methano-indene-1,6-diamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligo-
25 mere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, erhältlich beispielsweise unter dem Namen Jeffamine® (hergestellt von Huntsman Chemicals), sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-aromatische Amine wie Toluylendiamin, Phenylendiamin, 4,4 -methylendianilin (MDA) sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

30

Bevorzugt sind Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend DAMP, IPDA, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, MPMD, 1,3-Xylylendiamin,

1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan
5 sowie Mischungen davon.

Besonders bevorzugt sind die Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylen-
10 triamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylen-pentamin, IPDA, 1,2-Diaminocyclohexan, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen davon.

Selbstverständlich sind auch Mischungen solcher Polyamine mit
15 anderen Polyaminen oder anderen Aminen möglich.

Die Auswahl der eingesetzten Polyamine beeinflusst stark die Eigenschaften der mit dem offenbarten Verfahren hergestellten Mannichbasen sowie der damit ausgehärteten Epoxid- oder Polyurethan-Systeme.

20 Mannichbasen lassen sich aus phenolischen Verbindungen der Formel (I), Formaldehyd, und Polyaminen herstellen. Die Herstellung von Mannichbasen ist nach üblichen einstufigen Verfahren möglich. Bevorzugt werden jedoch die Mannichbasen nach dem im folgenden beschriebenen zweistufigen Verfahren hergestellt.

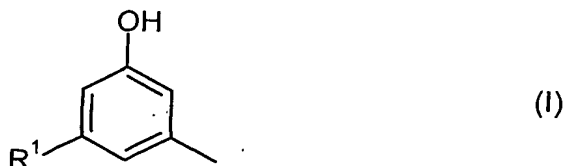
25

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein neues zweistufiges Verfahren für die Herstellung von Mannichbasen dar. Dieses erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase zeichnet
30 sich dadurch aus, dass in einer ersten Stufe mindestens eine phenolische Verbindung mit Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins zur Reaktion gebracht wird und in einer darauf folgenden Stufe mit mindestens einem Polyamin umgesetzt wird.

Als phenolische Verbindungen sind insbesondere solche geeignet, welche an o- und / oder p-Stellung zur Phenolgruppe unsubstituierte Positionen aufweisen. Beispiele hierfür sind Hydroxynaphtaline, Polyhydroxynaphtalie, Alkylphenole, Dialkylphenole, verbrückte Phenole, wie beispielsweise
 5 Tetrahydronaphtole. Auch polyphenolische Verbindungen, sowohl einkernige als auch mehrkernige, sind mitumfasst. Beispiele für solche polyphenolische Verbindungen sind Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Bisphenol-A, Bisphenol-F.

Besonders geeignet sind phenolische Verbindungen, welche an o- und
 10 p-Stellung zur Phenolgruppe unsubstituierte Positionen aufweisen.

Bevorzugt sind phenolische Verbindung der Formel (I)



wobei R¹ hierbei H oder CH₃ darstellen.

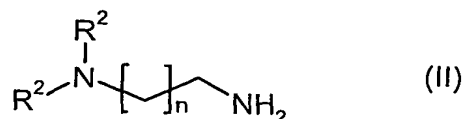
Als besonders bevorzugt gilt m-Kresol, wo in Formel (I) R¹ ein Wasserstoffatom darstellt.

15

Formaldehyd kann in dem Fachmann üblicherweise bekannten Formen direkt oder aus formaldehydabspaltenden Verbindungen zur Anwendung kommen. Bevorzugt ist Formaldehyd in Form als para-Formaldehyd oder als Formalin-Lösung. Besonders bevorzugt ist Formalin-Lösung.

20

Besonders geeignet sind als tertiäre Amine solche, die zusätzlich noch primäre Aminogruppen aufweisen, wie beispielsweise 1-(2-Aminoethyl)-piperazin. Bevorzugt sind tertiäre Amine der Formel (II), in welchen die Reste R² ein C₁-C₆-Alkyl darstellen und n = 1, 2, oder 3 bedeuten:



25

Als R^2 bevorzugt gilt R^2 = Methyl oder Ethyl, insbesondere R^2 = Methyl.
Als n bevorzugt ist n = 2.

Es können auch Mischungen von tertiären Amine eingesetzt werden.
Unter Umständen können zusätzlich in der ersten Stufe auch noch
5 Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Vorteilhaft wird in der ersten Stufe der Formaldehyd zu einer Mischung
der phenolischen Komponente und des tertiären Amins zugegeben. Die
Zugabe ist vorteilhaft derart gestaltet, dass unter Kühlung der ebenfalls
10 gekühlte Formaldehyd langsam, beispielsweise tropfenweise, unter Rühren
zugegeben wird, so dass nur ein geringfügiger Temperaturanstieg festgestellt
wird. Es sollte darauf geachtet werden, dass die Temperatur 45° bis 50°C nicht
überschreitet. Nach der Beendigung der Zugabe wird vorteilhaft noch während
circa 1 Stunde die Temperatur auf etwa 45°C gehalten. Weiterhin ist das
15 Arbeiten unter Inertgas empfohlen.

In einer zweiten Stufe wird eine Umsetzung mit mindestens einem
Polyamin durchgeführt. Vorteilhaft wird in der zweiten Stufe langsam,
beispielsweise tropfenweise, das aus der ersten Stufe resultierende Produkt
20 zum Polyamin Stufe unter Rühren zugegeben. Hierbei sollte das Polyamin auf
eine Temperatur von etwa 80°C erwärmt werden. Anschliessend an die
Zugabe wird vorteilhaft unter Stickstoff auf eine Temperatur von etwa 110°C
aufgeheizt. Gleichzeitig wird das Reaktionswasser abdestilliert. Das noch nicht
ausgetriebene Wasser wird vorzugsweise durch Anlegen von Vakuum ab-
25 destilliert.

Die Mannichbase kann sofort, vorzugsweise nach Abkühlung auf
Raumtemperatur als Härter eingesetzt oder abgemischt werden. Die
Mannichbase ist lagerstabil und ändert nicht wesentlich ihre Eigenschaften bei
Lagerung.

30

Die Auswahl der eingesetzten Polyamine beeinflusst stark die
Eigenschaften der mit dem offenbarten Verfahren hergestellten Mannichbasen

sowie der damit ausgehärteten Epoxid- oder Polyurethan-Systeme. Grundsätzlich sind alle dem Fachmann auf dem Gebiet der Epoxid- und Polyurethan-Chemie als Vernetzungsmittel bekannten Polyamine als Polyamin für den Einsatz im erfindungsgemässen Verfahren geeignet.

5

Besonders geeignete Polyamine sind:

-Aliphatische Polyamine wie

Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD), 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, 1,9-Nonandiamin, 1,10-Decandiamin, 1,11-Undecandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethyldiamin, Diethylentriamin, 15 Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethyldiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-cycloaliphatische Polyamine wie 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan(DCH), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-2,5(2,6)-25 Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan, 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylyldiamin, Octahydro-4,7-methano-indene-2,5-diamin, Octahydro-4,7-methano-indene-1,6-diamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-amino-30 ethyl)ether, 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin und höhere Oligomere davon, Polyoxyalkylen-Polyamine mit theoretisch zwei oder drei Aminogruppen, erhältlich beispielsweise unter dem Namen Jeffamine®

(hergestellt von Huntsman Chemicals), sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-aromatische Amine wie Toluylendiamin, Phenylendiamin, 4,4 -methylenedianilin (MDA) sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

5

Bevorzugt sind Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend DAMP, IPDA, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, MPMD, 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Di-
10 aza-octamethylendiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Di-propylen-triamin, Tripropylen-tetramin, Tetrapropylen-pentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan sowie Mischungen davon.

15 Besonders bevorzugt sind die Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylen-pentamin, IPDA, 1,2-Diaminocyclohexan, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen davon.

20 Selbstverständlich sind auch Mischungen solcher Polyamine mit anderen Polyaminen oder anderen Aminen möglich.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Mannichbasen weisen sehr niedrige Viskositäten auf. Das Verhältnis $k(\eta_1/\eta_2)$ zwischen
25 Viskosität der Mannichbase hergestellt nach einstufigem Verfahren (η_1) zu der Viskosität der Mannichbase hergestellt nach erfindungsgemässen zweistufigem Verfahren (η_2) ist grösser 1, bevorzugt grösser 2.5, insbesondere grösser 3.

Das zur Bestimmung von η_1 relevante einstufige Verfahren zeichnet
30 sich durch die Zugabe von Formaldehyd zu einer Mischung Polyamin und phenolischer Verbindung aus.

Die erzielte Viskosität der Mannichbase hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren hängt stark von der eingesetzten phenolischen Verbindung sowie vom eingesetzten Polyamin ab.

Besonders geeignete Mannichbasen weisen eine Viskosität bei 25°C
5 kleiner als 1000 mPas. Bevorzugte Mannichbasen weisen Viskositäten im Bereich zwischen 200 und 700 mPas auf.

Dem Fachmann ist klar, dass bei dieser Art von Umsetzung in geringem Masse auch noch nicht reagierte Bestandteile im Endprodukt vorhanden sein können.

10 Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Mannichbasen weisen nebst sekundären auch primäre Aminogruppen auf.

Weiterhin konnte gefunden werden, dass nach diesem Verfahren Mannichbasen hergestellt werden können, die keinen oder zumindest einen geringen Anteil an mehrkernigen Oligomeren aufweisen. Bevorzugt ist der
15 Oligomerenanteil kleiner als 20 Gewichts-%, insbesondere kleiner als 10 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der Mannichbase.

Ebenso können mit diesem Verfahren Mannichbasen hergestellt werden, die einen sehr geringen Anteil an nicht reagierten phenolischen Verbindungen enthalten. Vorteilhaft ist, wenn die Mannichbase weniger als 1
20 Gewichts-%, insbesondere weniger als 0.5 Gewichts-%, bevorzugt weniger als 0.1 Gewichts-%, an nicht reagierter phenolischer Verbindung bezogen auf das Gewicht der Mannichbase aufweist.

Die erfindungsgemässen Mannichbasen sowie die aus dem erfindungsgemässen Verfahren resultierenden Mannichbasen finden beispielsweise Einsatz als Härter in der Härterkomponente von zweikomponentigen Epoxid- oder Polyurethansystemen. Die Mannichbasen können hier direkt oder als Bestandteile der Härterkomponente eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt werden die Mannichbasen eingesetzt als Härter in zweikomponentigen Epoxidharz-Systemen, insbesondere in zweikomponentigen Epoxidharz-Klebstoffen.
30

Die mit diesen Mannichbasen gehärteten zweikomponentigen Epoxid- oder Polyurethansysteme und die daraus erhaltenen Produkte weisen sehr vorteilhafte Eigenschaften auf.

Beispiele

Die im Folgenden genannten Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung.

5

Beispiel einer zweistufigen Mannichbasenherstellung

Herstellung 1. Stufe

Die phenolische Verbindung wurde in einem Glaskolben vorgelegt und mit tertiärem Amin versetzt. Das Gemisch wurde auf 20°C gekühlt und dann
10 wurde langsam und unter Kühlung kalte Formalinlösung (36.5 Gew.-% in Wasser) zugetropft. Es trat eine deutliche Wärmetönung auf. Die Innentemperatur wurde zwischen 40°C und 45°C gehalten. Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch während 1 Stunden bei 40 – 45°C gerührt.

15

Herstellung 2. Stufe

Das in Tabelle 1 angegebene Polyamin wurde im Reaktor bei RT unter Stickstoff vorgelegt, auf 80°C erwärmt und das aus der ersten Stufe resultierende Zwischenprodukt unter Rühren langsam zugegossen. Es trat eine
20 milde Wärmetönung auf. Unter Stickstoff wurde aufgeheizt auf ca. 110°C und gleichzeitig das Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Nach 80% der theoretischen Menge Reaktionswasser wurde Vakuum angelegt und bis zur theoretischen Wassermenge abdestilliert.

25

Beispiel einer einstufigen Mannichbasenherstellung

Das in Tabelle 1 angegebene Polyamin, gegebenenfalls vorhandene tertiäre Amin sowie die phenolische Verbindung wurden vorgelegt. Unter Kühlung wurde bei einer Temperatur von 20 bis 30°C eine kalte Formalinlösung (36.5 Gew.-% in Wasser) zugetropft. Es trat eine erhebliche
30 Wärmetönung auf. Unter Stickstoff wurde aufgeheizt auf ca. 110°C und gleichzeitig das Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Nach 80% der theoretischen Menge Reaktionswasser wurde Vakuum angelegt und bis zur theoretischen Wassermenge abdestilliert.

Mannichbase:	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14
Phenolische Verbindung														
m-Kresol (g)	108	108	108	108	108	108	108	24	24	24	24	24		
3,5-Xylenol (g)													122	122
Tertiäres Amin														
Dimethylaminopropylamin (g)	102	102	102	102	102	102	102	22	22	22	22	22		
1-(2-Aminoethyl)piperazin (g)													129	129
Formalin (36.5% aq) (g)	198	198	198	198	198	198	198	54	54	54	54	54	198	198
Polyamin														
MXDA (g)	408							119						
TMD (g)		475							139					
IPD (g)			511											
DCH (g)				342						100	55		342	342
PACM(g)					618									
Laromin C 260 (g)						714								
DETA (g)							309					90		
Anzahl Stufen														
Viskosität (mPas)*	772	291	3272	466	18810	14180	368	571	296	501	358	288	2036	497

Tabelle 1. Beispiele für Mannichbasen.* gemessen als Abmischung mit 5 Gew.-% Beschleuniger Tris-(2,4,6-dimethylamino-methyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico).

Beispiel der Verwendung einer Mannichbasen mit Epoxidharzen

Verschiedene Mannichbase wurden, gegebenenfalls in Kombination mit zusätzlichen Polyaminen als Härter mit einer Epoxidharz-Komponente bestehend aus 85% Bisphenol-A-Diglydiylether (kommerziell erhältlich von Vantico als Araldite GY-250) und 15% Trimethylolpropan-Triglycidylether bei 20 bis 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit manuell gemischt und während 7 Tagen bei diesen Bedingungen ausgehärtet.

Die Zugfestigkeit, der E-Modul sowie die Bruchdehnung wurde an Prüfkörpern, welche bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit während 7 Tagen ausgehärtet wurden, nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min bestimmt

Die Topfzeit wurde von einer 100g- Mischung in einem isolierten zylindrischen Becher bei 23°C mittels Geltimer bestimmt.

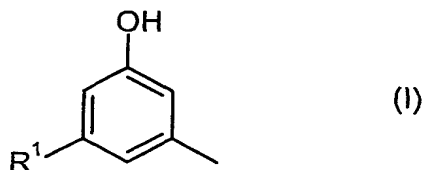
Härterzusammensetzungen	H1 (g)	H2 (g)	H3 (g)	H4 (g)
B2 (g)	95			
B7		95		
B10				47.5
B12			47.5	
DCH			47.5	
DETA				47.5
Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol	5	5	5	5
Viskosität (mPas)	291	368	30	30
Ergebnisse nach Aushärtung mit Harzkomponente				
Zugfestigkeit (MPa)	18	31	10	41
E-Modul (MPa)	3567	3581	3830	4012
Bruchdehnung (%)	0.48	0.88	0.25	1.05
Topfzeit bei 25°C (min)	40	20	55	27

Tabelle 2. Verwendung von Mannichbase in Epoxidharzzusammensetzungen

Die Resultate aus Tabelle 2 zeigen, dass die Mannichbasen geeignet sind als Härter für Epoxidharze.

Patentansprüche

1. Mannichbase, dadurch gekennzeichnet, dass zu deren Herstellung mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I)



mit $R^1 = \text{H}$ oder CH_3 ,

5

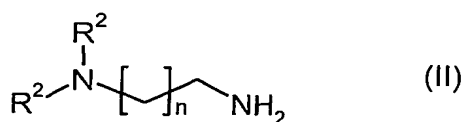
sowie Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden.

2. Mannichbase gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zu deren Herstellung in einer ersten Stufe mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I) mit Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins zur Reaktion gebracht wird und in einer darauf folgenden Stufe mit mindestens einem Polyamin umgesetzt wird.

10

3. Mannichbase gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin die Formel (II) aufweist

15



mit $R^2 = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ und $n = 1, 2$, oder 3 .

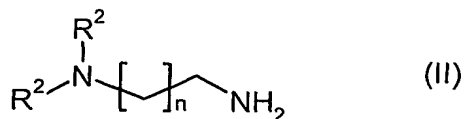
4. Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe der Formaldehyd zu einer Mischung der phenolischen Verbindung der Formel (I) und des tertiären Amins zugegeben wird.

20

5. Mannichbase gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) $R^1 = \text{H}$ ist.

25

6. Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) $R^2 = CH_3$ ist.
7. Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) $n = 2$ ist.
8. Mannichbase gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität bei 25°C kleiner als 1000 mPas ist, insbesondere im Bereich zwischen 200 und 700 mPas liegt.
9. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Stufe mindestens eine phenolische Verbindung mit Formaldehyd in Gegenwart eines tertiären Amins zur Reaktion gebracht wird und in einer darauf folgenden Stufe mit mindestens einem Polyamin umgesetzt wird.
10. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe der Formaldehyd zu einer Mischung der phenolischen Verbindung und des tertiären Amins zugegeben wird.
11. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin die Formel (II) aufweist

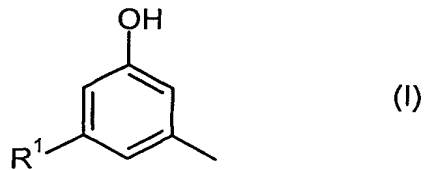


mit $R^2 = C_1-C_6$ -Alkyl und $n = 1, 2$, oder 3.

12. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) $R^2 = CH_3$ ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss Anspruch 11 oder Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (II) $n = 2$ ist.

5 14. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die phenolische Verbindung eine phenolische Verbindung der Formel (I)



mit $R^1 = H$ oder CH_3 , ist.

10 15. Verfahren zur Herstellung einer Mannichbase gemäss Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) $R^1 = H$ ist.

15 16. Härterkomponente für zweikomponentige Epoxid- oder Polyurethansysteme, dadurch gekennzeichnet, dass diese Härterkomponente eine Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält.

17. Verwendung einer Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als Härter für Epoxid- oder Polyurethansysteme.

20 18. Epoxid- oder Polyurethansysteme, welche mindestens eine Mannichbase gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 enthalten.

25 19. Epoxid- oder Polyurethansysteme, welche mindestens eine Mannichbase enthalten, welche nach einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 9 bis 15 erhalten werden.

20. Ausgehärtete Produkte, welche aus einem Epoxid- oder Polyurethansystem gemäss Anspruch 19 oder 20 erhalten wurden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/050697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L63/00 059/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/15588 A (SHELL INT RESEARCH) 16 April 1998 (1998-04-16) claim 1 page 7, line 2 page 8, line 32 page 15, lines 12-33	1-20
A	US 4 269 742 A (GOEKE ULRICH ET AL) 26 May 1981 (1981-05-26) the whole document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 2004

Date of mailing of the International search report

18/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/050697

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9815588	A	16-04-1998	AT 192462 T	15-05-2000
			AU 720170 B2	25-05-2000
			AU 5117898 A	05-05-1998
			BR 9712186 A	31-08-1999
			CN 1232478 A	20-10-1999
			DE 69701888 D1	08-06-2000
			DE 69701888 T2	05-10-2000
			WO 9815588 A1	16-04-1998
			EP 0929591 A1	21-07-1999
			ES 2146485 T3	01-08-2000
			HU 9904550 A2	28-05-2000
			JP 2001501669 T	06-02-2001
			KR 2000048881 A	25-07-2000
			ZA 9708831 A	22-04-1998
US 4269742	A	26-05-1981	DE 2805853 A1	16-08-1979
			DE 2823682 A1	06-12-1979
			AT 379606 B	10-02-1986
			AT 98379 A	15-06-1985
			DE 2861106 D1	03-12-1981
			DK 8979 A ,B,	12-08-1979
			EP 0003479 A1	22-08-1979
			IE 47829 B1	27-06-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/050697

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGENSTANDES
IPK 7 C08L63/00 C08L59/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98/15588 A (SHELL INT RESEARCH) 16. April 1998 (1998-04-16) Anspruch 1 Seite 7, Zeile 2 Seite 8, Zeile 32 Seite 15, Zeilen 12-33	1-20
A	US 4 269 742 A (GOEKE ULRICH ET AL) 26. Mai 1981 (1981-05-26) das ganze Dokument	1-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/050697

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9815588	A	16-04-1998	AT 192462 T	15-05-2000
			AU 720170 B2	25-05-2000
			AU 5117898 A	05-05-1998
			BR 9712186 A	31-08-1999
			CN 1232478 A	20-10-1999
			DE 69701888 D1	08-06-2000
			DE 69701888 T2	05-10-2000
			WO 9815588 A1	16-04-1998
			EP 0929591 A1	21-07-1999
			ES 2146485 T3	01-08-2000
			HU 9904550 A2	28-05-2000
			JP 2001501669 T	06-02-2001
			KR 2000048881 A	25-07-2000
			ZA 9708831 A	22-04-1998
US 4269742	A	26-05-1981	DE 2805853 A1	16-08-1979
			DE 2823682 A1	06-12-1979
			AT 379606 B	10-02-1986
			AT 98379 A	15-06-1985
			DE 2861106 D1	03-12-1981
			DK 8979 A ,B,	12-08-1979
			EP 0003479 A1	22-08-1979
			IE 47829 B1	27-06-1984